

УДК 539.2; 541.1; 542.269

к.ф.-м.н., доцент Краснянский Г.Е.,
доцент Азнаурян И.А., Григораш Ю.И., Кучерова Г.В.,
Киевский национальный университет строительства и архитектуры

ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ЩЕЛОЧНЫХ ИОНОВ В СТРУКТУРООБРАЗОВАНИИ ВЯЖУЩЕГО ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

На основании кондуктометрических и потенциометрических исследований получена информация о роли щелочных ионов на различных стадиях структурообразования шлакощелочного вяжущего

Проблемы экономии природных и топливно-энергетических ресурсов, утилизации крупнотоннажных промышленных отходов повышают актуальность исследований и разработки бесцементных вяжущих с высокими эксплуатационными характеристиками, в частности, шлакощелочных, и бетонов на их основе.

Для управления их структурообразованием с целью получения материалов с оптимальными свойствами необходима всесторонняя информация о механизмах взаимодействия шлака со щелочным раствором. Важное значение при этом имеет вопрос о роли щелочных катионов в процессах, сопровождающих твердение вяжущего.

В соответствии с существующими представлениями, базирующимися в основном на реологических, дифференциально – термических и рентгеновских данных, катионы щелочных металлов, вносимые в систему щелочным затворителем, на начальном этапе гидратации играют роль катализатора деструкции шлака [1-3]. В дальнейшем они становятся структурообразующим компонентом новообразований шлакощелочного вяжущего.

Приведенные в настоящей работе результаты электрофизических исследований, дающих непосредственную информацию о концентрациях и подвижности ионов, диссоциированных на определенной стадии твердения и состояния гидратной воды, позволяют дополнить соответствующую картину и, в частности, оценить временные интервалы, когда тот или иной из указанных видов взаимодействия является преобладающим. Измеренные при этом электрические параметры представляют также и самостоятельный интерес с точки зрения расширения области применения данных материалов в строительстве, электроэнергетике, на железнодорожном транспорте, в электрометаллургии.

Для исследований использовались образцы изготовленные на основе запорожского шлака и метасиликата натрия в качестве щелочного затворителя ($Z/\Pi=0,35$). Измерения удельной электрической проводимости σ и емкости C ячейки с вяжущим в течение 10 суток после затворения проводились при помощи зондового датчика сопротивления [4].

В дальнейшем непрерывные измерения становились невозможными вследствие увеличения погрешностей, связанных с нарушением электрического контакта электродов с образцом из-за контракционных явлений.

Измерения σ шлакощелочного камня в возрасте 28 суток проводились на кубиках $2 \times 2 \times 2$ см сухого, воздушно – сухого, нормального и влажного хранения. При этом использовались электроды из отожженной никелевой фольги, контакт которых с поверхностью образцов обеспечивался нанесением на указанную поверхность слоя графита и созданием дополнительного давления 0,3 МПа.

В качестве измерительного устройства во всех случаях применялась схема, описанная в [4]. Для исследования кинетики ЭДС системы «электроды – вяжущее» использовались молибденовые индикаторные электроды, рабочая поверхность которых предварительно покрывалась окисной пленкой, что обеспечивало достаточную воспроизводимость и устойчивость их потенциала. В качестве электрода сравнения применялся стандартный хлорсеребряный электрод.

Как показали результаты измерений, начальный этап взаимодействия щелочной среды со шлаком (от момента начала измерений до 30 мин после затворения) характеризуется участком постоянной σ и резким уменьшением значений C . Подобное поведение указанных зависимостей обусловлено, по-видимому, следующими факторами.

Сразу после затворения имеет место процесс диспергирования частиц шлака, протекающий в основном за счет разрыва связей **Si-O-Si**, **Al-O-Al** и **Al-O-Si** вследствие комплексообразования при гидратации.

Щелочные катионы выполняют при этом роль катализатора, поддерживая необходимую для разрыва прочных ковалентных связей ионную силу среды затворения, а также способствуя выводу продуктов реакции в твердую фазу посредством катионного обмена с ионами Ca^{2+} [1-3].

Понижение в результате процесса гидратации концентрации ионов (**OH**), подвижности других основных носителей заряда (**Na⁺**, **Ca²⁺**) и появление на их пути препятствий в виде новообразований, эквивалентное уменьшению сечения ионного проводника, должны приводить к снижению удельной электропроводности.

Обнаруженное на эксперименте постоянство значений σ может быть при этом обусловлено лишь тем обстоятельством, что ионы Na^+ не принимают участия в построении структуры на данном этапе, что подтверждается данными рентгенофазового анализа [2], сохраняя свою высокую первоначальную концентрацию.

Состояние воды, изменяющееся в ходе гидратации, определяет значение диэлектрической проницаемости ϵ шлакощелочной дисперсии. При связывании воды молекулы последней перестают участвовать в ориентационной поляризации, ϵ понижается, приводя к уменьшению C образца.

Стадия формирования дисперсионно – коагуляционной структуры завершается агрегацией новообразований, что влечет за собой соответствующее уменьшение σ . Наступающая затем кратковременная стабилизация σ происходит одновременно с резким повышением C и снижением модуля упругости образца [2].

Указанные экспериментальные факты совместно с данными термографического анализа [2] указывают, что в результате конденсации новообразований и высвобождения части ранее связанной воды происходит разжижение твердеющей системы и диспергация новых порций шлака. Описанные выше явления, сопровождающие этот процесс, и обуславливают соответствующий характер изменения величин σ и C .

Последующее продолжительное уменьшение σ и C соответствует развитию кристаллизационных процессов, приводящих, в частности, к синтезу щелочных и щелочно-земельных кристаллических новообразований, способствующих возникновению прочных контактов с первичными фазами и формированию конденсационно-кристаллизационной структуры шлакощелочного камня. При этом, помимо факторов, описанных ранее, на ход σ существенное влияние должно оказывать снижение концентрации основных носителей ионов Na^+ .

Отметим, что на данной стадии структурообразования в моменты времени $t \approx 2$ ч 50 мин и $t \approx 3$ ч 15 мин отчетливо наблюдается экстремумы σ и C , не имеющие аналогов на реологических кривых [2]. В соответствии с приведенной трактовкой возрастание σ и C может быть связано с повышением роли процессов деструкции (например, вследствие усиления кристаллизационных давлений) в указанном временном интервале.

Кинетика ЭДС системы «металлический электрод – вяжущее – электрод сравнения» в силу соответствующего выбора электродов непосредственно отражает изменение скачка потенциала на границе «металл – цементное тесто», обусловленные физико – химическими процессами в период структурообразования. При этом основной вклад в зависимость ЭДС от

времени вносят изменения температуры твердеющего вяжущего и концентрации потенциалопределяющих ионов. В случае шлакощелочного теста последними являются ионы Na^+ , Ca^{++} , $(\text{OH})^-$, $(\text{SiO}_4)^{4-}$, $(\text{AlO}_4)^{5-}$.

Резкое возрастание ЭДС в начальный момент, совпадающее по времени с участком постоянной σ , соответствует увеличению концентрации ионов при растворении. В дальнейшем, по мере развития процессов гидратации, темп возрастания ЭДС уменьшается, оставаясь достаточно высоким вследствие повышения концентрации ионов $(\text{SiO}_4)^{4-}$ в результате диспергации и ионов $(\text{OH})^-$ при увеличении количества свободной воды в ходе агрегации новообразований. Затем через $\approx 1,5$ часа после затворения рост ЭДС заметно замедляется и значения последней со временем стабилизируются.

Определяющий вклад в подобное поведение рассматриваемой зависимости вносит, по-видимому, уменьшение концентрации ионов Na^+ с начала кристаллизации щелочных и щелочно-земельных гидроалюмосиликатов, а также деструктивные процессы, протекающие в этот период времени.

Отмеченные особенности гидратации и твердения шлакощелочной дисперсии на начальных стадиях структурообразования объясняют отличие ее потенциметрической кривой от соответствующих зависимостей для шлакопортландцементного и портландцементного [5] вяжущего и, в частности, отсутствие участка уменьшения ЭДС на этапе формирования конденсационно – кристаллизационной структуры.

Из анализа зависимостей $\sigma(t)$ и $C(t)$ для шлакощелочного и цементного камня в течение 10 суток твердения следует, что скорость процессов гидратации в этот период уменьшается, причем более интенсивно для цементного вяжущего. Обращает на себя внимание также большая σ шлакощелочного вяжущего, сохраняющаяся в течение всего периода измерений – от момента затворения до 28 суток твердения.

На начальной стадии гидратации повышенное значение σ шлакощелочного теста объясняется, по-видимому, значительной концентрацией обладающих высокой подвижностью ионов Na^+ , не участвующих в структурообразовании на данном этапе. В дальнейшем, после формирования пористой структуры, значения σ определяются в основном количеством и свойствами поровой влаги, а также характеристикой пор.

Повышенное значение σ шлакощелочного теста на начальной стадии гидратации объясняется, по-видимому, значительной концентрацией обладающих высокой подвижностью ионов Na^+ , не участвующих в структурообразовании на данном этапе. В дальнейшем, после формирования

пористой структуры, значения σ определяются в основном количеством и свойствами поровой влаги, а также характеристикой пор.

Таблица 1

Удельная электрическая проводимость шлакощелочного и цементного камня на 28 сутки твердения

Состояние	σ , См·м ⁻¹	
	Шлакощело-чной камень	Цементный камень [6]
Сухое *)	$\sim 10^{-5}$	$\sim 10^{-6}$
Воздушно-сухое	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Нормальное	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Влажное	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$

*) образцы сушились до постоянной массы при температуре 105°C и хранились в эксикаторе над CaCl₂.

Как показано в [7] суммарный объем пор радиусом $r < 10^{-5}$ м у шлакощелочных вяжущих больше, чем у цементных. Это увеличение происходит за счет гелевых пор $r = 1 \div 4$ нм и микрокапилляров $r < 10^{-7}$ м, являющихся основными токоведущими каналами в ненасыщенном влагой камне. В то же время, повышенная водонепроницаемость шлакощелочного камня [1] свидетельствует о его меньшей сквозной пористости, которая определяет проводящие свойства материала. Это означает, что наблюдаемая на эксперименте большая σ должна обеспечиваться за счет более высоких концентраций и подвижности носителей тока.

Действительно, основными носителями тока в поровой влаге цементного камня являются ионы Ca²⁺ растворимых продуктов гидратации и твердения, тогда как в шлакощелочном камне – ионы Na⁺, содержащиеся в большом количестве в растворе щелочи, который в течение длительного времени находится в поровом пространстве (кольматация пор щелочными новообразованиями происходит достаточно медленно – за 28 суток твердения лишь около 30 % Na₂O переходит в связанное состояние [1]).

По мере повышения влажности происходит заполнение макропор, увеличивается толщина водной пленки на внутренней поверхности пор, все в большей степени проявляется роль ионов «свободного» раствора, не относящихся к двойному электрическому слою. Указанные процессы приводят к повышению подвижности ионов (а для цементного камня – и их концентрации за счет легко растворимых продуктов гидратации) и росту σ в соответствии с известной зависимостью [6]:

$$\sigma = kW^n,$$

где W - влажность; k - константа, возрастающая при увеличении радиуса преобладающих пор; n – показатель степени, который определяется свойствами поровой влаги.

Поскольку, максимум кривой распределения пор по радиусам для шлакощелочного камня сдвинут в сторону меньших радиусов, его σ растет медленнее, сохраняя, тем не менее, большие значения. Последнее (что подтверждается и соответствующими данными по высушенным образцам) обусловлено, по-видимому, повышенной σ твердой фазы шлакощелочного вяжущего.

Таким образом, проведенные исследования кинетики электрических характеристик (удельной электрической проводимости, электроемкости и электродных потенциалов) шлакощелочного вяжущего в течение 28 суток после затворения показали, что электрофизические измерения дают возможность идентифицировать начальные стадии его структурообразования.

На основании анализа полученных результатов совместно с данными рентгенофазовых исследований установлено, что на этапе формирования диспергационно – коагуляционной структуры щелочные катионы выполняют роль катализатора деструкции шлака, становясь структурообразующими элементами на стадиях развития и упрочения конденсационно – кристаллизационной структуры гидратных новообразований.

Литература

1. Шлакощелочные бетоны на мелкозернистых заполнителях / Под ред. В.Д. Глуховского. – Киев: Вища школа, 1981. – 224с.
2. Гранковский И.Г., Глуховский В.Д., Чистяков В.В. и др. Гидратация и структурообразование шлакощелочного вяжущего. Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1982, т.18, №6, с.1038-1043.
3. Кривенко П.В. Закономерности формирования структуры и свойств цементного камня шлакощелочных вяжущих. – В кн.: Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции: Тез. докл. II Всесоюзной науч.-практ. конф. – Киев: КИСИ, 1984, с.10-16.
4. Краснянский Г.Е., Азнаурян И.А., Кучерова Г.В. Методика электрофизических исследований бетона на ранних стадиях твердения. Містобудування та територіальне планування: Наук.-техн. Збірник.-К: КНУБА, 2013. - Вип. 50.

5. Клапченко В.И., Краснянский Г.Е., Азнаурян И.А. Электрофизические исследования строительных материалов. – Киев: ВИПОЛ, 2002. – 84 с.
6. Берней И.И., Автономов И.В. Электрические свойства шлакощелочного бетона. – Известия вузов. Строительство и архитектура, 1984, №1, с.75-79.
7. Казанский В.М., Величко Т.П. Пористая структура и формы связи воды шлакощелочного бетона. – В кн.: Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции. Тез. докл. III Всесоюзной науч.-практ. конф. – Киев.: КИСИ, 1989, т. II, с.20.

Анотація

На підставі кондуктометричних та потенціометричних досліджень отримано інформацію про роль лужних іонів на різних стадіях структуроутворення шлаколужного в'язучого.

Annotation

Information on the role of alkali ions at different stages of slag alkaline binder structure formation was obtained on the basis of conductometric and potentiometric studies.